

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-216552

(43)Date of publication of application : 15.08.1995

---

(51)Int.Cl. C23C 18/12  
B28B 1/30  
C01F 7/30  
C03C 17/25

---

(21)Application number : 06-007158

(71)Applicant : CHICHIBU ONODA CEMENT CORP  
OGIWARA TAKASHI

(22)Date of filing : 26.01.1994

(72)Inventor : OGIWARA TAKASHI  
OGAWA KENJI  
NAGATA NORIFUMI  
IGUCHI MASAHIITO  
WATANABE MASAYUKI

---

(54) ALUMINA PRECURSOR SOLUTION, FORMING METHOD OF ALUMINA USING THE SOLUTION, AND ALUMINA THIN FILM BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To form an alumina thin film which is stable with time, has excellent adhesive property with the surface of a base body, and has smooth surface by dipping various kinds of substrates in an alumina precursor soln. having a specified compsn. prepared from an Al alkoxide as the source material.

CONSTITUTION: An Al alkoxide such as Al ethoxide is added to water to prepare a soln., to which  $\beta$ -keto-acid compd. such as alkano acetic ester or glycolether compd. such as glycol monoether having 2-6 carbon number is added by 2-10 times moles of the concn. of the Al alkoxide. Further water is added to the mixture and stirred, to which a cellulose compd. or polyethylene glycol as a thickener is added by 0.1-1.8wt.% of the Al alkoxide and a coupling agent such as silane coupling agent is added by 0.1-1.0wt.% of the Al alkoxide. A base body such as metal, glass and resin is dipped in this soln. to form an  $Al_2O_3$  thin film on the surface.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3251755

[Date of registration] 16.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-216552

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/12				
B 2 8 B 1/30	1 0 1			
C 0 1 F 7/30		9040-4G		
C 0 3 C 17/25		A		

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-7158

(22) 出願日 平成6年(1994)1月26日

(71) 出願人 000000240

秩父小野田株式会社

東京都港区西新橋二丁目14番1号

(71) 出願人 593078567

荻原 隆

福井県福井市乾徳3丁目7番20号

(72) 発明者 荻原 隆

福井県福井市乾徳3丁目7番20号

(72) 発明者 小川 賢治

千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 小野田

セメント株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 有賀 三幸 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミナ前駆体溶液、当該溶液を用いたアルミナ薄膜の形成方法及びアルミナ薄膜形成体

(57) 【要約】

【構成】 (A) アルミニウムアルコキシドと水とβ-ケト酸化合物又はグリコールエーテル化合物との反応物、(B) 増粘剤、並びに(C) カップリング剤を含有するアルミナ前駆体溶液、これを用いたアルミナ薄膜の形成方法、並びにこれにより得られたアルミナ薄膜形成体。

【効果】 本発明のアルミナ前駆体溶液を用いれば、あらゆる基材に対しても密着強度が高く、緻密で表面が平滑で、かつ経時的に安定なアルミナ薄膜を効率良く形成させることができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルミニウムアルコキシドと水とβ-ケト酸化合物又はグリコールエーテル化合物との反応物、(B) 増粘剤、並びに(C) カップリング剤を含有するアルミナ前駆体溶液。

【請求項2】 (C) カップリング剤が、シラン系カップリング剤又はチタネート系カップリング剤である請求項1記載のアルミナ前駆体溶液。

【請求項3】 請求項1又は2記載のアルミナ前駆体溶液を用いて基材上にディップコーティングすることを特徴とするアルミナ薄膜の形成方法。

【請求項4】 基材が、金属、ガラス又は樹脂である請求項3記載のアルミナ薄膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1又は2記載のアルミナ前駆体溶液を用いて基材上にディップコーティングすることにより得られたアルミナ薄膜形成体。

【請求項6】 基材が、金属、ガラス又は樹脂である請求項5記載のアルミナ薄膜形成体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアルミナ前駆体溶液、これを用いたアルミナ薄膜の形成方法及びアルミナ薄膜形成体に関し、詳細には、基材の選択自由度が高く、膜の緻密性、膜表面の平滑性に優れ、かつ基材に対する密着強度が大きく、経時的に劣化が少ないアルミナ質の薄膜を効率良く形成し得るアルミナ前駆体溶液、これを用いたアルミナ薄膜の形成方法及びアルミナ薄膜形成体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、金属アルコキシドを原料に用いる種々の研究が活発になされている。これは、金属アルコキシドが再結晶や蒸留によって容易に精製できるため、純粋な出発原料とすることができ、また、多成分系の場合、出発溶液中において分子レベルでの混合均質化が達成できる等、幾つの特徴を有するからである。更にこのような高純度、高均質性ととともに、低温で、緻密な目的生成物が得られるといった特徴も有するため、高温超伝導体や、触媒担体用セラミックス、多成分系ガラス等、様々な分野で応用研究が行われている。一方、ディップコーティングによる薄膜の製膜の分野においても例外ではなく、金属アルコキシドを原料に用いる検討がされている。

【0003】 ところで、ディップコーティングによるセラミックスの製膜技術は、スパッタリングやCVD、あるいは真空蒸着法などの物理的な製膜方法に対して、スピニング法などと同様、化学的な製膜法に属するものである。これらの幾つかの化学的製膜法の中で、ディップコーティング法はコーティング操作が比較的簡便であり、表面が均一で密着性の良い薄膜が得られ、大型かつ複雑な形状へのコーティングができ、比較的安価

2

に製膜できる等の利点を有する。従って、これらの利点を活かして、酸化防止膜や切削工具、半導体・磁性体の保護膜や電極、表面デバイス、磁気ヘッド、赤外線センサー、ジョセフソン素子等への応用、あるいは応用研究が最近、積極的になされている。

【0004】 このディップコーティングに用いる溶液の調製法は、一般に、金属アルコキシドを原料とした場合、大量水中にアルコキシドを添加し、加水分解させた後、酸によって分散させてゾルを得る方法と、金属アルコキシドのアルコール溶液から出発し、溶液中での化合物の加水分解、重合によってアルミナ前駆体溶液を調製する方法に大別される。

【0005】 前者の方法では、酸の種類、添加量によって得られるゾルの性状が異なり、その条件の把握が重要となる。また、例えば、アルミナゾルを調製する場合は、加水分解させる水温の制御、pHの制御、生成するアルコールや酸の除去等が必要である。これまでに、製膜を目的としたアルミナ系のディップコーティング溶液は、この方法によって得られたゾルを水とアルコールで希釈したものが一般に用いられている。

【0006】 しかしながら、このようなディップコーティング溶液によって得られる膜中には、製法上酸が残存する。酸には塩素イオンや硝酸イオン等の陰イオンが含まれる為、紫外線の長期間の暴露による膜の劣化の可能性がある、膜の安定性に問題があった。

【0007】 一方、後者のアルコール系の方法においては、加水分解後においても安定な溶液を調製し、ディップコーティングにより得られる膜の均一性を得るために、ゾル調製時に、アルコキシドの加水分解を抑制する目的で、グリコール類等の安定化剤を添加する方法が一般に用いられる。このように調製したゾルを製膜に用いる場合、基材上に生成させる膜の厚さを大きくするためには、溶液の粘性を高くすることが考えられている。しかしながら溶液の粘性については、一般には、製膜条件を考慮した場合、安定な溶液を得るための条件範囲が狭く、このため1回の製膜で得られる膜厚には限界があった。このため、膜厚を大きくするには、ディップコーティングを繰り返さなければならないという問題があった。

【0008】 また、従来のディップコーティングの基材としては、ガラスに限定されており、ステンレス、樹脂等の他の基材への適用は困難であった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の目的は、基材を選ばず、緻密性、膜表面の平滑性に優れ、かつ基材に対する密着強度が大きく、経時的に劣化が少ないアルミナ薄膜を効率良く形成し得るアルミナ前駆体溶液及びこれを用いたアルミナ薄膜の形成方法を提供することにある。

## 【0010】

50

3

【課題を解決するための手段】斯かる実情に鑑み本発明者らは鋭意研究を行った結果、アルミニウムアルコキシドと水とβ-ケト酸化合物又はグリコールエーテル化合物との反応物に、増粘剤及びカップリング剤を添加した組成物を用いれば、上記の種々の課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0011】すなわち本発明は、(A)アルミニウムアルコキシドと水とβ-ケト酸化合物又はグリコールエーテル化合物との反応物、(B)増粘剤、並びに(C)カップリング剤を含有するアルミナ前駆体溶液を提供するものである。また、本発明は当該アルミナ前駆体溶液を用いて基材上にディップコーティングすることを特徴とするアルミナ薄膜の形成方法及びこれにより得られるアルミナ薄膜形成体を提供するものである。

【0012】本発明のアルミナ前駆体溶液に用いられる反応物(A)を製造するには、まず、(1)アルミニウムアルコキシド、(2)β-ケト酸化合物又はグリコールエーテル化合物及び必要により(3)アルコールの混合物を調製する。

【0013】ここで用いられるアルミニウムアルコキシドとしては、例えばアルミニウムエトキシド、アルミニウムプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシド、アルミニウムイソブトキシド、アルミニウムセカンダリーブトキシド等の炭素数1~6のアルキル基の各種のアルミニウムアルコキシドが挙げられる。

【0014】また、β-ケト酸化合物としては、例えば総炭素数5~16のアルカノイル酢酸エステルが挙げられるが、具体的にはアセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチル等のアセト酢酸エステルが挙げられる。グリコールエーテル化合物としては、例えば炭素数2~6のグリコールのモノエーテル、ジエーテル又はモノエーテルアルカノエートが挙げられ、具体的には2-メトキシエタノール(エチレングリコールモノメチルエーテル)や2-エトキシエタノール(エチレングリコールモノエチルエーテル)、2-イソプロポキシエタノール(エチレングリコールモノイソプロピルエーテル)、1-アセトキシ-2-メトキシエタノール(エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート)、1-アセトキシ-2-ブトキシエタノール(エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート)等が挙げられる。β-ケト酸化合物又はグリコールエーテル化合物は、加水分解反応中のアルミニウムアルコキシドのゲル化を抑制するために、アルミニウムアルコキシドの濃度に対して等モル倍以上、特に2~10モル倍添加することが好ましい。

【0015】なお、アルコールは上述の構成からなる混合液体の溶解を目的に配合するものであって、例えばグリコールエーテル化合物として、2-メトキシエタノール等を用いる場合には、このものの自体に溶解作用が有る

4

ので、他に目的がない限り、アルコールの添加は必要でない。このような場合を除いて、混合液体の溶解には、アルコールを添加するが、このとき、炭素数が4以下のアルコールを使用することが特に好ましい。これは、炭素数の増加に伴い、沸点が上昇するのを避けるためである。即ち、沸点の上昇に伴い、コーティング後の基材の乾燥、熱処理工程では、アルコールの蒸発に伴う薄膜中のクラックの発生等が懸念されるためである。

【0016】次に上記の混合溶液に水を加えて反応させる。水は加水分解のために添加するものであり、溶液の安定性を保つために、アルミニウムアルコキシドに対して1/2モル倍~3モル倍添加することが好ましい。加水分解反応は、十分な反応を促すために、少なくとも30分以上反応させることが好ましい。更にアルミニウムアルコキシドとβ-ケト酸化合物あるいはグリコールエーテル化合物との反応促進を目的になされる加温反応は、75℃以上で、60分以上還流下にて加温することが好ましい。

【0017】これら一連の操作における反応は次の様なものである。まず、アルミニウムアルコキシドのアルコキシ基と水が反応する。これにβ-ケト酸化合物又はグリコールエーテル化合物が反応して、アルコキシド前駆体になる。このものは、大気中の水分による加水分解が起こり難く、長期間安定なディップコーティング溶液となる。

【0018】増粘剤(B)は、アルミナ薄膜の強度の向上を主目的として添加するものである。薄膜の強度の向上はアルコキシド前駆体間の絡み合い、即ちゲル化した際の網目構造のような絡み合い構造を呈することにより起こると考えられる。また、このような構造を呈するために、コーティング後の基材の熱処理において、しばしば発生する溶媒の蒸発によるクラックも抑制することができ、その結果、薄膜強度が維持される。また、増粘剤(B)は1回のコーティングにおける膜厚の厚さ向上にも効果的である。即ち、1回の製膜で得られる膜厚には限界がある。このため、膜厚を大きくするためには、一般には、ディップコーティングを繰り返さなければならない。ここで、膜成長には、幾つかの要素が関連するが、影響度の大きなものとして、溶液の粘性が挙げられる。即ち、溶液の粘性が上がれば、基材上に生成させる膜の厚さを大きくすることができる。増粘剤は、溶液の粘性を上げる効果があり、このため、1回のコーティングにおける膜厚の向上がはかれるのである。このような増粘剤としては各種のものが使用できるが、例えば、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース化合物、あるいはポリエチレングリコール等が好ましいものとして挙げられる。なお、これらの増粘剤は反応物(A)に対して0.1~1.0重量%濃度の範囲で添加することが好ましい。増粘剤を1重量%を超えて添加した場合には、ゲル化する可能性があるため好ましくない。

10

20

30

40

50

5

【0019】カップリング剤(C)の添加目的は、製膜された膜の強度、基材との密着性の向上にある。カップリング剤(C)の添加による膜の強度の向上は、カップリング剤(C)に含まれるケイ素又はチタンが、膜中のアルミニウム前駆体と反応することにより、部分的にA—O—SiやA—O—Ti結合の領域ができるために、膜の強度を高めることができると考えられる。また、カップリング剤(C)の添加は、製膜された薄膜の撥水性を高めることにも効果的である。ここで添加するカップリング剤(C)としては、種々のものが使用できるが、特にシラン系カップリング剤及びチタネート系カップリング剤は、膜の強度、膜と基材との密着性の向上に効果的である。ここでシランカップリング剤としては、ビニル系、エポキシ系、アミノ系が使用できる。また、チタネート系カップリング剤としては、アミン系、カルボン酸系、アクリル系、フェニル系等が使用できる。具体的には、シラン系カップリング剤として、ビニルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。チタネート系カップリング剤として、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート等が挙げられる。これらカップリング剤(C)の添加量は、反応物(A)に対して0.1~1.0重量%とすることが好ましい。この添加量が1重量%を超えると、ゲル化する可能性があり好ましくない。

【0020】以上のように、反応物(A)(アルコキシド前駆体溶液)に、増粘剤及びカップリング剤を添加した溶液(アルミナ前駆体溶液)をディップコーティング剤として用い、製膜することにより、膜の強度に優れ、かつ膜厚の大きなアルミナ薄膜を得ることができる。特に、増粘剤及びカップリング剤の配合は、製膜される薄膜の基板への密着性を高めることができ、従来は、困難とされていたステンレスや樹脂へのディップコーティングが可能となった。特に、ポリエチレンやポリエチレンテレフタレート樹脂へのディップコーティングは、従来からほとんど不可能とされていたが、本発明によりこのような樹脂に対しても、強固なアルミナ薄膜を製膜することができるようになった。

【0021】本発明組成物を用いたディップコーティングは常法に従えばよく、例えば基材を本発明組成物に浸漬した後、0.5~2時間熱処理すればよい。加熱温度は基材により異なり、金属の場合200~600℃、ガラスの場合200~600℃、樹脂の場合80~130℃が好ましい。所望の膜厚を得るために、必要により上記操作は繰返してもよい。

【0022】

6

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお以下「%」は重量%を示す。

【0023】実施例1

0.1mol/lのアルミニウムイソプロポキシド(純度:99.9%)を1lのイソプロパノール、水(0.1mol/l)及びアセト酢酸エチル(0.3mol/l)に分散し、80℃で2時間還流しながら溶解した。これにヒドロキシプロピルセルロースとイソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネートをそれぞれ0.2%添加し、1時間反応させてアルミナ前駆体溶液とした。

【0024】この溶液にステンレス(SUS-304)、耐熱ガラス、樹脂(ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、アクリル)にディップコートした。熱処理温度は、ステンレス及び耐熱ガラスで500℃、樹脂では100~120℃とした。熱処理の時間は1時間とし、1~5回までコーティングした。

【0025】製膜後の膜の状態を観察した結果、いずれの基材に対してもクラック等は全く見られず、健全であることが確認された。

【0026】また、1回のコーティングにおけるアルミナ膜の厚さを測定したところ、ステンレス、及び耐熱ガラスでは約0.1μmで、コーティングの回数に比例して膜厚は増加し、5回で約0.5μmとなった。一方、樹脂では、いずれも1回で0.05μmとなり、5回のコーティングで約0.3μmのアルミナ膜を形成した。それぞれの膜の強度は、耐熱ガラス基板の場合、ビッカース硬度で61.78Hvであった。

【0027】続いて得られたアルミナ膜を500Wのキセノンランプで照射し、膜の劣化時間を調べた。このとき、実験条件は、温度25℃、キセノンランプの照射距離15cm、光強度1.9mW/cm<sup>2</sup>とし、キセノンランプ照射光のうち、300nm以下の波長の光はバイレックスガラスによりカットし、光エネルギー分布がほぼ太陽光に近似できるようにした。上記の条件により、3か月の連続照射実験を行った結果、いずれの膜にもクラック等は全く発生しておらず健全性を示した。

【0028】比較例1

0.1mol/lのアルミニウムイソプロポキシド(純度:99.9%)を1lのイソプロパノール、水(0.1mol/l)及び、アセト酢酸エチル(0.3mol/l)に分散し、80℃で2時間還流しながら溶解した。これを更に1時間反応させてアルコキシド前駆体溶液とした。

【0029】この溶液にステンレス(SUS-304)、耐熱ガラス、樹脂(ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、アクリル)にディップコートした。熱処理温度は、ステンレス及び耐熱ガラスで500℃、樹脂では100~120℃とした。熱処理の時間は1時間

7

とし、1～5回までコーティングした。

【0030】製膜後の膜の状態を観察した結果、耐熱ガラスには外観上、良好な薄膜が形成されていたが、ステンレス及びいずれの樹脂に対してもアルミナ膜にクラック及び剥離が認められた。特に、樹脂では部分的に製膜されているのみで、膜が形成されている部分においても顕著なクラックが認められた。

【0031】また、1回のコーティングにおけるアルミナ膜の厚さを測定したところ、ステンレス、及び耐熱ガラスでは約0.05 $\mu$ mで、コーティングの回数に比例して膜厚は増加し、5回で約0.3 $\mu$ mとなった。一方、樹脂では、膜が形成されている部分において測定した結果、いずれも1回で0.01～0.03 $\mu$ mとなり、5回のコーティングで約0.1～0.2 $\mu$ mのアルミナ膜を形成した。膜の強度は、耐熱ガラス基板の場合、ビッカース硬度は28.94Hvであり、実施例1の3割強の硬度しか示さなかった。

【0032】続いて、実施例1と同様のキセノンランプによる照射実験を行った。ここでは、比較的良好な膜が形成された耐熱ガラスのみ試験に供した。その結果、1か月の連続照射で、面積比が5割以上の膜が剥離し、かつ残存した膜にもクラックが散見された。

#### 【0033】実施例2

0.1mol/lのアルミニウムイソプロポキシド（純度：99.9%）を1lの2-メトキシエタノール、及び水（0.1mol/l）に分散し、80℃で2時間還流しながら溶解した。これにヒドロキシプロピルセルロースとイソプロピルトリ（N-アミノエチル-アミノエチル）チタネートとをそれぞれ0.2%添加し、1時間反応させてアルミナ前駆体溶液とした。

【0034】この溶液にステンレス（SUS-304）、耐熱ガラス、樹脂（ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、アクリル）にディップコートした。熱処理温度は、ステンレス及び耐熱ガラスで500℃、樹脂では100～120℃とした。熱処理時間は1時間とし、1～5回までコーティングした。

【0035】製膜後の膜の状態を観察した結果、いずれの基材に対してもクラック等は全く見られず、健全であることが確認された。

【0036】また、1回のコーティングにおけるアルミナ膜の厚さを測定したところ、ステンレス、及び耐熱ガラスでは約0.2 $\mu$ mで、コーティングの回数に比例して膜厚は増加し、5回で約1.0 $\mu$ mとなった。一方、樹脂では、いずれも1回で0.1 $\mu$ mとなり、5回のコーティングで約0.6 $\mu$ mのアルミナ膜を形成した。それぞれの膜の強度は、耐熱ガラス基板の場合、ビッカース硬度で80.64Hvであった。

【0037】続いて、実施例1と同様のキセノンランプによる照射実験を行った。その結果、実施例1と同じように、3か月の連続照射によっても、いずれの膜も初期

8

状態をほぼ維持しており、健全であることが認められた。

#### 【0038】比較例2

0.1mol/lのアルミニウムイソプロポキシド（純度：99.9%）を1lの2-メトキシエタノール、及び水（0.1mol/l）に分散し、80℃で2時間還流しながら溶解した。更に、1時間反応させてアルコキシド前駆体溶液とした。

#### 【0039】この溶液にステンレス（SUS-304）、耐熱ガラス、樹脂（ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、アクリル）にディップコートした。

熱処理温度は、ステンレス及び耐熱ガラスで500℃、樹脂では100～120℃とした。熱処理の時間は1時間とし、1～5回までコーティングした。

【0040】製膜後の膜の状態を観察した結果、耐熱ガラスへの良好な製膜が確認されたが、ステンレス及びいずれの樹脂においてもクラックや剥離が認められた。特に、樹脂では部分的に製膜されているのみで、膜が形成されている部分においても顕著なクラックが認められた。

【0041】また、1回のコーティングにおけるアルミナ膜の厚さを測定したところ、ステンレス、及び耐熱ガラスでは約0.1 $\mu$ mで、コーティングの回数に比例して膜厚は増加し、5回で約0.5 $\mu$ mとなった。一方、樹脂では、膜が形成されている部分において測定した結果、いずれも1回で0.05 $\mu$ m程度となり、5回のコーティングで約0.2から0.3 $\mu$ mのアルミナ膜を形成した。膜の強度は、耐熱ガラス基板の場合、ビッカース硬度で24.85Hvであり、実施例2に比較して、大きく低下した。

【0042】続いて、実施例1と同様のキセノンランプによる照射実験を行った。ここでは、比較的良好な膜が形成された耐熱ガラスのみ試験に供した。その結果、1か月の連続照射で、面積比で7割以上の膜が剥離し、かつ残存した膜にもクラックが散見された。

#### 【0043】実施例3

0.1mol/lのアルミニウムイソプロポキシド（純度：99.9%）を1lのイソプロパノール、アセト酢酸エチル（0.3mol/l）及び水（0.1mol/l）に分散し、80℃で2時間還流しながら溶解した。これにポリエチレングリコールと $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとをそれぞれ0.2%添加し、1時間反応させてアルコキシド前駆体溶液とした。

【0044】この溶液にステンレス（SUS-304）、耐熱ガラス、樹脂（ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、アクリル）にディップコートした。熱処理温度は、ステンレス及び耐熱ガラスで500℃、樹脂では100～120℃とした。熱処理時間は1時間とし、1～5回までコーティングした。

【0045】製膜後の膜の状態を観察した結果、いずれ

9

の基材に対してもクラック等は全く見られず、健全であることが確認された。

【0046】また、1回のコーティングにおけるアルミナ膜の厚さを測定したところ、ステンレス、及び耐熱ガラスでは約0.2 $\mu$ mで、コーティングの回数に比例して膜厚は増加し、5回で約1.0 $\mu$ mとなった。一方、樹脂では、いずれも1回で0.1 $\mu$ mとなり、5回のコーティングで約0.5 $\mu$ mのアルミナ膜を形成した。それぞれの膜の強度は、耐熱ガラス基板の場合、ビッカース硬度で70.04Hvであった。

【0047】続いて、実施例1と同様のキセノンランプ

10

による照射実験を行った。その結果、実施例1と同じように、3か月の連続照射によってもいずれの膜も初期状態をほぼ維持しており、健全であることが認められた。

【0048】以上の結果からも明らかであるが、本発明のアルミナ前駆体溶液を用い、本発明の薄膜形成方法によれば良好な性状の製膜が可能であることがわかる。

【0049】

【発明の効果】本発明のアルミナ前駆体溶液を用いれば、あらゆる基材に対しても密着強度が高く、緻密で表面が平滑で、かつ経時的に安定なアルミナ薄膜を効率良く形成させることができる。

10

---

フロントページの続き

(72)発明者 永田 憲史  
千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 小野田  
セメント株式会社中央研究所内

(72)発明者 井口 真仁  
千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 小野田  
セメント株式会社中央研究所内

(72)発明者 渡辺 雅幸  
千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 小野田  
セメント株式会社中央研究所内